

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-255113

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 F 253/00
2/54
285/00

識別記号

MQB
MDX
MQX

庁内整理番号

7142-4J
8215-4J
7142-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)11月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 メチルメタクリレートをグラフト重合した天然ゴムラテックスの加硫物及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-54423

⑰ 出 願 平2(1990)3月6日

⑱ 発 明 者 吉 井 文 男 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高崎研究所内

⑲ 発 明 者 幕 内 恵 三 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高崎研究所内

⑳ 発 明 者 石 垣 功 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高崎研究所内

㉑ 出 願 人 日本原子力研究所 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 湯 浅 恭 三 外4名

最終頁に続く

明 細 書

1. (発明の名称)

メチルメタクリレートをグラフト重合した天然ゴムラテックスの加硫物及びその製造方法

2. (特許請求の範囲)

1. メチルメタクリレートをグラフト重合した天然ゴムラテックスの加硫物

2. (1) メチルメタクリレートをグラフト重合した天然ゴムラテックスを調製し、

(2) 前記天然ゴムラテックスに加硫促進剤であるノルマルブチルアクリレートを配合し、

(3) 電離性放射線を照射することから成るメチルメタクリレートをグラフト重合した天然ゴムラテックスの加硫物を製造する方法

3. 前記グラフト重合した天然ゴムラテックスが天然ゴムラテックスをメチルメタクリレートの存在下で電離性放射線によってグラフトされたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

3. (発明の詳細な説明)

(産業上の利用分野)

本発明はメチルメタクリレート(以下MMAと略記する)をグラフト重合した天然ゴムラテックスの加硫物及びその製造方法に関する。本発明の加硫物は、熱可塑性エラストマーとして各種成型加工材料として利用される。

(従来の技術)

ゴムは小さな力で大きく伸び、力を離すと元の形に戻る性質があるが、ラテックスから取り出した天然ゴムは、引っ張ると伸びるがそのままでは完全には元の形にもどらず、実用材料としては強度が不十分である。そのために実用のゴムとしての物性をだすためには異種物質を結合して有用な性質を付与したグラフト重合法や分子同志を結合する加硫法がある。天然ゴムにもモノマーをグラフト重合して改質し、熱可塑性エラストマーにする試みは過去にかなり検討された。天然ゴムにメチルメタクリレート(MMA)をグラフト重合したものはヘバアブラストMGという製品名でわが国にも輸入されており、接着剤のプライマーとして使用されているが、熱可塑性エラストマー

としての性質はみとめられない。

加硫による改良は、従来より硫黄による方法が一般的であるが、近年ある条件下での放射線による加硫が広く採用されている。我々は、すでに水酸化カリで安定化した天然ゴムラテックスをモノマーで前加硫し、ついでMMAを放射線グラフト重合したグラフト物から熱可塑性エラストマーの製造方法を見出し特許を出願した。本発明者等が開発した加硫天然ゴムラテックスのMMAグラフト重合物は薬液のおよび配合したニーダー中で一定時間混練処理することによりロール圧延シートの平滑性が改良され、熱可塑性エラストマーとして取り扱うことができた。しかし、グラフト重合前の加硫の時に加硫促進剤添加によるラテックスの凝固を防止するために水酸化カリでラテックスを安定化しておかなければならないものであった。さらに、熱可塑性エラストマーとしての用途開発を目的として天然ゴムラテックスにMMAをグラフト重合した後、加硫する試みは従来なかった。

では、MMAをグラフト重合した後、天然ゴムラテックスを水酸化カリによる安定化なしにノルマルブチルアクリレート(n-BA)で加硫することとした。

天然ゴムラテックスのメチルメタクリレート(MMA)グラフト重合物の製造

天然ゴムラテックスのMMAグラフト重合物は、天然ゴムラテックスにMMAを配合し、混合攪拌した後、電離性放射線を照射することによって製造される。この際、天然ゴムラテックスに、1から2%のアンモニア水にMMAを混合し乳化した物を加え天然ゴム分を20から30%とする。MMAの配合量は、10から100phrで、また電離性放射線のガンマー線照射量は5kGy程度が好ましい。

MMAをグラフト重合した天然ゴムラテックスの加硫物の製造

MMAをグラフト重合した天然ゴムラテックスの加硫には、例えばn-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、2,5

(発明が解決しようとする課題)

本発明が解決しようとする課題は、天然ゴムの熱可塑性エラストマーとしての用途開発に資する方法を確立することである。

本発明が解決しようとする次の課題は、熱可塑性エラストマーとしての用途開発に耐えるグラフト重合天然ゴムラテックスの加硫物を提供する方法を確立することである。

本発明が解決しようとする次の課題は、水酸化カリによるラテックスの安定化なしで加硫できる方法を確立することである。

本発明が解決しようとする更なる課題は、労働作業環境や大気を汚染することのないグラフト重合天然ゴムラテックスの加硫物を提供することが出来るグラフト重合天然ゴムラテックスを確立することである。

本発明が解決しようとするその他の課題は、以下逐次明らかにされる。

(課題を解決するための手段)

上述した課題を解決する為の手段として本発明

-ジメチル2,5-ジヒドロパーオキシヘキサン等のごときヒドロパーオキサイドあるいはイオウ等のごとき加硫剤を用いる方法でも、或いは電離性放射線を用いる方法でもよい

電離性放射線を用いてグラフト天然ゴムラテックスを加硫する場合、グラフト天然ゴムラテックスに単純に照射するだけでは加硫するのに300kGy以上の大線量を必要とするので実用的ではない。従って、各種の増感剤が加硫促進剤として使用され線量の低減化が計られる。電離性放射線と併用される増感剤としては四塩化炭素あるいは1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(A-HD)等のごとき反応性の高い多官能性アクリル酸エステル、あるいはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル(2-EHA)、メタクリル酸メチル(MM)、メタクリル酸エチル(MB)、メタクリル酸n-ブチル(n-BM)等のごとき単官能性モノマー等が例示される。但し、上述した増感剤も各種の条件によって適宜選択されなければ

ならない。例えば、四塩化炭素には毒性という問題がある。即ち、四塩化炭素は照射後にもグラフトラテックス中に残留し、ラテックスからゴム製品を製造する過程で大気中へ放出され労働作業環境や大気を汚染するという欠点がある。

n -BAは照射に対し極めて活性で、大部分はグラフトラテックス中のゴム分子やグラフト鎖の加硫剤として有効に作用し、加硫剤として反応しなかった n -BAは毒性のない単独重合体（ポリブチルアクリレート）になるためにゴム製品中に残留するということはない。また、本グラフト重合物の最適加工温度は145から165℃であるので、沸点が約145℃の n -BAはグラフト重合物の加工工程中に除去できるという長所がある。従って、本発明では、グラフト天然ゴムラテックスを電離性放射線で加硫する場合に使用される加硫促進剤としては n -BAが最も好ましく、グラフトラテックスに対しては、 n -BAを添加するときに水酸化カリによるラテックスの安定化を必要としないという特徴がある。

のアンモニア水にMMAを混合し乳化した物を添加し、20から30%にする。MMAは10から100 phrの範囲でよいが、好ましくは50 phrである。この配合物は3ないし4時間混合攪拌した後に電離性放射線を5 kGy照射することからなるグラフト天然ゴムラテックスである。次いで該グラフト天然ゴムラテックスに n -BAを添加し1から5時間攪拌混合し電離性放射線を照射することによりグラフト天然ゴムラテックスの加硫物が得られる。この場合の加硫においては、 n -BA濃度は1から10 phrで、好ましくは5 phrである。また加硫線量は5から20 kGyで、好ましくは10 kGyである。さらに、本発明を実施する場合の電離性放射線は、物質を通過する際に直接あるいは間接に活性種を発生させることが出来るガンマー線、エックス線、ベータ線、陽子線等の電磁波および粒子放射線である。

加硫したMMAグラフト重合天然ゴムラテックスと非加硫のMMAグラフト重合天然ゴムラテックスから成る組成物の製造

本発明を実施する場合、通常の製品を製造する場合においては、市販のMGラテックス（触媒によって天然ゴムラテックスにメチルメタクリレートグラフト重合したもの）を出発原料として使用しても、あるいは天然ゴムラテックスを希望する方法によってグラフト重合して使用してもよいが、例えば、医療用材料の様な用途においては放射線加硫の物が好ましい。更に、イオウ加硫したゴム製品については、発癌性が問題にされているニトロソアミンの生成が有るが放射線加硫ゴムは、イオウ加硫の場合のような添加剤を含まないためにより安全であると言える。

本発明においてMMAグラフト重合天然ゴムラテックスを加硫する場合は、グラフト天然ゴムラテックスに n -BAを添加し攪拌した後、電離性放射線を照射することによって製造される。この際 n -BA濃度は5 phrで、また電離性放射線のガンマー線照射線量は10 kGy程度が好ましい。

以上を総覧すれば、本発明の最も好ましい態様の一つは、天然ゴム成分はこれに1あるいは2%

加硫MMAグラフト天然ゴムラテックスに非加硫MMA天然ゴムラテックスを添加するとグラフトゴムの加工性が著しく向上する。この製造法は、上述の工程で製造した加硫MMAグラフト重合天然ゴムラテックスに未加硫のMMAグラフト重合天然ゴムラテックスを配合して混合攪拌することによって調製できる。このようにして混合されたグラフト重合物はキャスト/凝固→乾燥→アンモニア水浸漬による蛋白抽出→水洗→乾燥という所定の手順によって得られる。ラテックス混合比は（加硫MMAグラフト天然ゴムラテックス）：（非加硫MMAグラフト天然ゴムラテックス）＝1：0.3，1：0.2，1：0.15，1：0（それぞれA，B，C，D組成と略す）。D組成では熱可塑性エラストマーにするための混練時間に約60分を要する。C組成にすると加工性がいちじるしく改善され20分間の混練で熱可塑性になる。C組成以上に非加硫天然ゴムラテックスを加えると強度の低下が起こるので、好ましくはCの組成である。強度の高い熱可塑性エラストマーの要求に

対しては、混練時間は長いが、加硫してないMMAグラフト天然ゴムラテックスを添加していないD組成のものが好ましい。

(実施例)

天然ゴムラテックスのMMAグラフト重合工程

天然ゴムラテックスとしてはマレーシア産のDunlop社製(ゴム分: 60.1%、水中アンモニア濃度: 0.7%)を用いた。その天然ゴムラテックスを500 mlのビーカーに300g入れ、それに1.5%のアンモニア水200gとMMA 75g(50phr)とを混合し、乳化剤としてニッサンノンサルルK-2(日本油脂製)0.75g(0.5phr)を加え、ホモジナイザーで5分間乳化した乳化液を添加した。このMMAを含むラテックスは4時間攪拌してから1夜放置した。このようにして調製した混合液中のゴム濃度は2.6%であった。照射中はMMAの重合熱の蓄積を防止するために少量の容器(200ml, ポリエチレン製)に分け、コバルト60からのガンマー線を5kGy照射してMMAのグラフト重合反応を行なった。

加工性テスト

上記の工程で製造された加硫したMMAグラフト重合天然ゴムラテックス単独および加硫したMMAグラフト重合天然ゴムラテックスと非加硫グラフト天然ゴムラテックスの配合組成物はキャスト/凝固→乾燥→アンモニア水浸漬による蛋白抽出→水洗→乾燥という所定の手順によって得た。このグラフト重合物を素練りおよび配合し、ニーダー中で混練処理した。これを150℃のロールミル(直径5インチ)で0.7mm厚に圧延し、平滑なシートを得た。このシートを150℃×5分間プレス加熱し、冷却してプレスシートを得た。このプレスシートの硬度(Hs)、引っ張り強さ(Ts)の測定結果を下記の表に示す。ラテックスはB組成(加硫MMAグラフト天然ゴムラテックス: 非加硫MMAグラフト天然ゴムラテックス=1:0.15)のものである。

配合組成(部)	グラフト重合物	100
	BHT	1 phr
	滑剤	0.5 phr

MMAグラフト重合天然ゴムラテックスの加硫

上記工程で得たMMAグラフト重合天然ゴムラテックスは、加硫促進剤であるn-BAを5phr(4g)加え、3時間攪拌し、1夜放置してからポリエチレン製の蓋付ビンに移しコバルト60からのガンマー線を10kGy照射して天然ゴムラテックスを加硫した。

加硫したMMAグラフト重合天然ゴムラテックスと非加硫MMAグラフト重合天然ゴムラテックスのMMAグラフト重合物から成る組成物の製造

上記工程で製造した加硫した天然ゴムラテックスのMMAグラフト重合物を1夜放置した後、同じく1夜放置しておいた非加硫天然ゴムラテックスのMMAグラフト重合物を配合して2時間攪拌して両者を均一に混合した。この場合の混合比は、(加硫MMAグラフト天然ゴム):(非加硫MMAグラフト天然ゴム)=1:0.3, 1:0.2, 1:0.15, 1:0とした。形成された組成物はキャスト/凝固→乾燥→アンモニア水浸漬→水洗→乾燥という所定の手順によって得た。

サンプル	Hs (ASTM-A)	Tb kg/cm ²	Ed %	素練り 回数	ニーダー 温度(℃)	混練時間 (分)	加工性
1	47	103	640	15	80	10	悪い
2	45	98	642	15	80	20	良い
3	46	86	630	15	80	30	良い
4	47	80	614	15	80	45	良い
5	49	70	560	15	80	60	良い

以上のテストにより、本発明のグラフト重合物は素練りおよび配合してニーダー中で混練処理することによって、ロール圧延加工性が改善されることが分った。この配合物の引っ張り物性は引っ張り強さは約100 kg/cm²、破断伸び率600%から650%と実用に耐えるレベルであり充分押し出し成型に耐えられる。

(発明の効果)

1. 本発明はMMAをグラフト重合した天然ゴムラテックスを放射線加硫し、グラフトゴムを熱可塑性エラストマーとしての用途開発に資する。

2. 本発明はMMAグラフト天然ゴムラテックスを加硫することにより成型可能な物性を付与せ

しめる。

3. 本発明はグラフト重合方法および特定の加硫剤を選択し行なう加硫方法に電離性放射線照射を採用することによって最終ゴム製品を製造する段階で環境や大気汚染をしない、あるいは生体への影響の少ない医療用の製品などに加工することができる加硫天然ゴムラテックスのMMAグラフト重合物を得ることができる。

特許出願人 日本原子力研究所

代理人 弁理士 湯 浅 恭



(外4名)

第1頁の続き

⑦発 明 者 ミルザン・テイー・ラ 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高崎研究
ザツク 所内